

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) LITHIUM BATTERY

- (11) 2-158056 (A) (43) 18.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-311908 (22) 12.12.1988
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> (72) SHIGETO OKADA(2)
 (51) Int. Cl³. H01M4/48, H01M4/58

PURPOSE: To obtain a lithium battery having low cost and excellent charge-discharge performance by using a substance having large charge-discharge capacity as the positive active material and a substance through which lithium ions are easy to move as the electrolyte material.

CONSTITUTION: A substance prepared by adding at least one oxide selected from the group consisting of P_2O_5 , TeO_2 , GeO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , SiO_2 , NbO_2 , Ag_2O , PbO , SnO_2 , MoO_2 , MoO_3 , CuO , BaO , TiO_2 , and B_2O_3 to V_2O_5 , and melting the mixture is used as the positive active material, and lithium or a lithium alloy is used as the negative active material. A substance through which lithium ions are movable to conduct electrochemical reaction with the positive active material or the negative active material is used as the electrolyte material. A lithium battery having excellent charge-discharge performance can be obtained at a low cost.

(54) ELECTRODE SUBSTRATE FOR BIPOLAR LEAD-STORAGE BATTERY

- (11) 2-158057 (A) (43) 18.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-313366 (22) 12.12.1988
 (71) FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE (72) TOSHIKI YABUMOTO
 (51) Int. Cl³. H01M4/68, H01M4/14

PURPOSE: To obtain an electrode substrate for a bipolar lead-storage battery having good electrolyte-impermeability, conductivity, and corrosion resistance and long life by using a glassy carbon plate as an electrode substrate base and by forming a conductive, oxidation resistant film on the surface to be coated with a cathode active material.

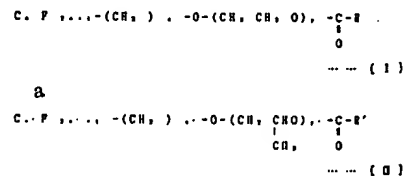
CONSTITUTION: An electrode substrate consists of a glassy carbon plate and a conductive, oxidation resistant film formed on the surface to be coated with a cathode active material. The glassy carbon plate has high electrolyte-impermeability, low electrical resistance, and low density which are the requirement to the electrode for a bipolar lead-acid battery. In addition, it has an advantage capable of making a very thin plate. A SnO_2 film or Ti_2O_3 film used as the conductive, oxidation resistant film is strongly bonded on the surface of the substrate base and does not separate from the substrate base even after long use. The cathode surface keeps good corrosion resistance over the long period of time.

(54) ALKALINE BATTERY AND NEGATIVE ACTIVE MATERIAL THEREOF

- (11) 2-158058 (A) (43) 18.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-312061 (22) 12.12.1988
 (71) MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
 (72) KIYONOBU NAKAMURA(2)
 (51) Int. Cl³. H01M6/06, H01M4/06

PURPOSE: To obtain an alkaline battery in which hydrogen gas evolution is retarded and discharge performance is increased by adding a specified amount of a specific compound to a negative active material made of zinc alloy powder or an electrolyte made of alkaline aqueous solution.

CONSTITUTION: 0.001-1.0 pts.wt. compound represented by formula I and/or II is added to 100 pts.wt. zinc alloy powder to form the negative material of an alkaline battery. In formulas I and II, n, n', x, x', y, and y' each shows the same or different residual atomic group obtained by subtracting one hydrogen atom from fatty hydrocarbon. By adding a specified amount of compound represented by formula I and/or II to the zinc alloy powder, the alkaline battery in which hydrogen gas evolution is remarkably retarded and discharge performance is increased compared with a battery having no additive can be obtained.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-158057

⑬ Int. Cl.⁸

H 01 M 4/68
4/14

識別記号

Z
Z

庁内整理番号

6821-5H
8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 バイポーラ型鉛蓄電池用電極基板

⑯ 特 願 昭63-313366

⑰ 出 願 昭63(1988)12月12日

⑱ 発 明 者 殿 本 俊 昭 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社
いわき事業所内

⑲ 出 願 人 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目16番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 北村 和男

明 細 書

1 発明の名称

バイポーラ型鉛蓄電池用電極基板

2 特許請求の範囲

1. ガラス状カーボン板を電極基板本体とし、且つその陽極活物質を塗着する面に、導電性耐酸化皮膜を形成して成るバイポーラ型鉛蓄電池用電極基板。

2. 該導電性耐酸化皮膜は、 SnO_2 又は Ti_2O_3 から成る請求項1に記載のバイポーラ型鉛蓄電池用電極基板。

3. 該 SnO_2 皮膜、又は該 Ti_2O_3 皮膜は、 F^- 又は Sb^{3+} の少なくともいずれか一方をドーブされて成るバイポーラ型鉛蓄電池用電極基板。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、バイポーラ型鉛蓄電池用電極基板に関する。

(従来の技術)

従来、鉛蓄電池の高出力化を計る手段の1つとして、バイポーラ型鉛蓄電池が提案されている。そのバイポーラ電極基板は、液不浸透性で且つ導電性を有する板、例えば、鉛板、導電性プラスチック板、鉛板とプラスチック板の複合板などから成り、その一方の面に陽極活物質を塗着し、その他方の面に、陰極活物質を塗着して成るものである。而して、このバイポーラ板を少なくとも一枚と負モノポーラ板と陽モノポーラ板とをセパレータを介して積層し、一体に構成しこれら積層板間に電解液を収容してバイポーラ型鉛蓄電池として使用される。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の上記バイポーラ型鉛蓄電池用電極基板として使用されている鉛板は、耐食性(耐酸化性)が低く且つ重量が比較的重いと言う欠点を有する。

又、導電性プラスチック板は、導電材としてカーボンファイバー、鉛繊維などが使用されているが、いずれも耐食性に疑があり、鉛板と同

機に長期の使用に耐えない。又、鉛とプラスチックの複合板も又耐食性に劣り且つ複合技術が非常に難しい。而も、プラスチック材の使用は、電気抵抗の増大をもたらす点で不利である。耐食性を向上させるため、これら基板の表面に耐食性皮膜を形成してみたが、電池極板として使用中、該皮膜が短期間に剥離してしまい、実用に供し得ないことがわかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記の従来のバイポーラ型鉛蓄電池の電極基板の欠点を解消し、液不浸透性、導電性、耐食性に優れ、電極としての使用寿命の延長をもたらすバイポーラ型鉛蓄電池用電極基板を提供するもので、ガラス状カーボン板を電極基板本体とし、その陽極活物質を塗着する面に、導電性耐酸化皮膜を形成して成る。

〔作用〕

本発明の電極基板本体は、ガラス状カーボンであるため、液不浸透性と導電性に優れて居ると共に、その表面に形成した導電性耐酸化皮膜

により耐食性を付与された電極基板が構成される。該被膜としては、好ましくは SnO_2 皮膜又は TiO_2 皮膜を使用するときは、その基板本体の表面に強固に付し、長期に亘り使用されても、剥離することがなく、陽極面の優れた耐食性を長期に亘り維持する。

この場合、これらの皮膜に F^- 又は Sb^{3+} をドーピングするときは、電極基板の電気抵抗を小さくすることができる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を説明する。

本発明の電極基板は、ガラス状カーボン板とその陽極活物質を塗着する面にこれと一体に形成した導電性酸化皮膜とから成る。該ガラス状カーボン板は、液不浸透性が高く且つ電気抵抗が低く、又密度も小さく、バイポーラ型鉛蓄電池用電極の要件とする隔壁性と導電性に優れている。而も、ガラスカーボン材は、極めて肉薄に作製できるので有利である。然し乍ら、該ガラス状カーボン板をそのまま、バイポーラ板とし

て使用するべく、その陽極となる面に陽極活物質を塗着し電極として使用すると、充分な耐酸化性を具備せず、短寿命であることが認められた。

本発明によるときは、その面に導電性耐酸化皮膜を形成することにより、優れたバイポーラ型鉛蓄電池用のバイポーラ板、又はモノポーラ板として充分使用できることを知見した。而して、その導電性耐酸化皮膜としては、 SnO_2 又は TiO_2 の皮膜が特に好ましい。陰極面側の耐食性は、ガラス状カーボン板自体で充分であるので、かかる皮膜を形成する必要はない。

次に、本発明の更に具体的な実施例につき説明する。

昭和電工製のSGカーボンの0.6mmの厚さの板の片面に、 F^- イオンを含む SnCl_4 のエタノール又は水溶液を吹き付け乾燥し、その後450～500℃で10分間空気中で焼くことにより、ガラス状カーボン板の片面に、 F^- イオンのドーパされた SnO_2 から成る導電性皮膜を形成した。

SnO_2 皮膜が余り薄すぎるとピンホールが残るため、上記の皮膜形成処理を数回繰返し、かかる欠陥のない厚さ約100 μ mの SnO_2 皮膜を形成した。

このように作製した本発明の電極基板は、その周辺部に囲枠を突設してその両面を凹面に形成し、その一方の前記の皮膜を表面とする凹面には、陽極活物質を充填塗着し、その他方のガラス状カーボンを表面とする凹面には、陰極活物質を充填塗着してバイポーラ板を作製する。

このように作製したバイポーラ板2枚と、その両間に、ガラス状カーボン板の片面に陰極活物質を充填塗着して成る陰極モノポーラ板と、ガラス状カーボン板を電極基板本体としその片面に前記と同様にして形成した SnO_2 皮膜面に陽極活物質を充填塗着して成る陽極モノポーラ板とを配設し、セパレータを介して組み合わせて3セル直列の6Vのバイポーラ型鉛蓄電池を作製した。

比較のため、SGカーボン板をそのまま、即

ち、前記の SnO_2 皮膜を形成しないガラスカーボン板を基板として使用して作製したバイポーラ板2枚と、その両側にガラスカーボン板を夫々陰極モノポーラ板と陽極モノポーラ板とを配置し、セパレータを介して組み合わせて同様に3セル直列の6Vのバイポーラ型鉛蓄電池を対照電池として作製した。

次に、これら電池につき充電率140%(1/5C)、DOD100%(1/5C)のサイクル寿命試験を行った所、対照電池は3〜5サイクル目でセル電圧の低下が発生し、6Vの公称電圧が維持できなくなった。これに対し本発明電極を使用した電池は、20サイクルを経過しても6Vの交渉電圧を維持していた。試験終了後、これら電池を解体し、夫々のバイポーラ板を観察した所、 SnO_2 皮膜を有しないガラス状カーボン電極基板の陽極側面は陽極酸化により多数の割れが発生して居り、その所々で液絡が発生していることが認められた。これに対し、 SnO_2 を有するガラス状カーボン電極基板の陽極側面は全く

異常がなく、そのガラス状カーボン板を使用した電極は、陽極酸化から完全に保護されて居り、全く異常が認められなかった。

SnO_2 皮膜をガラス状カーボン板面に形成する方法は、上記の方法に限られず、他の如何なる方法でも採用できる。いずれの場合でも SnO_2 皮膜は、ガラス状カーボン板面に形成するときは、従来、バイポーラ板として一般に好ましく使用されている板面に形成する場合に比し、強固に結着し長期使用に耐える有利な電極基板をもたらすことが比較試験の結果判明した。

即ち、0.3mm厚の鉛板に、上記と同様にして100 μ 厚の SnO_2 皮膜を形成したものをバイポーラ基板とし、これを用いてバイポーラ電極をつくり、電池に組み込み充放電試験を行った所、10〜15サイクルで SnO_2 皮膜の部分的な剥離を生じ、そこから鉛基板本体が酸化侵蝕されて孔が開き、液絡を生じた。これに比し、100 μ 厚の SnO_2 皮膜をガラス状カーボン板面に形成した本発明の電極基板は、同じ充放電試験を行いかか

る剥離現象は全く認められず、その SnO_2 皮膜が特にガラス状カーボン板面に対する強固な結着性が確認され、電池の長寿命を保障した。

尚、ガラス状カーボンの利点は、任意の形状に成形できることで、その表面形状を細い凹凸のある粗面にすることにより、導電性耐酸化皮膜との強固な結着性を更に増大できると共に、陽極活物質との接触面積の増大をはかることができる。又、必要に応じ鋳造法などにより、その両面又は片面を活物質充填塗着用の凹面形状に形成でき、別個の型種を取り付け凹面を形成する手間を省くことができる。

上記の実施例では、導電性耐酸化皮膜として SnO_2 を例示したが、これに限らない。 SnO_2 と同様に好ましい皮膜としては TiO_2 があり、これも又上記の SnO_2 皮膜について述べたと同様の利点を持ち、 SnO_2 に代えて好適に使用できる。該 TiO_2 皮膜の形成は、例えば、次のように行う。即ち、チタン酸ブチルのブタノール溶液を該ガラス状カーボン板に塗布後、100℃で加熱し、

溶媒を揮発、乾燥させた後空気中などの酸化性雰囲気中で500℃で熱分解することにより TiO_2 皮膜を形成できるが、この操作を所望の厚さに至るまで繰り返す行うことが一般である。

尚、これら皮膜にドーブするイオン種としては F^- の他 Sb^{3+} でもよく、その両方を同時に用いることができ、かゝる添加剤により皮膜の電気抵抗を小さくするなどの調節ができる。

該ガラス状カーボンについても、各種のものが使用できることは言うまでもなく、又その板の厚さも用途に応じて自由に選択できる。

(発明の効果)

このように本発明によるときは、バイポーラ型鉛蓄電池用電極基板として、ガラス状カーボン板を基板本体とし、これにその片面に SnO_2 、 TiO_2 などの導電性耐酸化皮膜を形成したので、その皮膜面に陽極活物質を塗着して電極を作製し、バイポーラ鉛蓄電池の電極として使用するときは、導電性、耐液浸透性、耐陽極酸化性の全ての面において優れた極板を得ることができ、

特開平2-158057(4)

導電性耐酸性皮膜のガラス状カーボン板面に対
する堅牢性と共に電池寿命の延長をもたら
す等の効果を有する。

特許出願人 古河電池株式会社

代理人 北村和男 